



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11323147 A**(43) Date of publication of application: **26.11.99**

(51) Int. Cl.

C08L101/00
G02F 1/1333
G03F 7/00
G03F 7/004
H01J 9/02
H01J 11/02
// C08L 33/00
C09D201/00

(21) Application number: **10135365**(22) Date of filing: **18.05.98**(71) Applicant: **TORAY IND INC**

(72) Inventor: **SANADA JUNJI**
MASAKI YOSHIKI
UCHIDA TETSUO

(54) **DIELECTRIC PASTE AND PRODUCTION OF
 DISPLAY SUBSTRATE BY USING SAME**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a dielectric paste which is excellent in affinity with a photosensitive paste for partition walls and in viscosity stability by using fine inorg. particles and a photosensitive org. component contg. an oligomer or polymer having a specified acid value as essential ingredients.

SOLUTION: Fine inorg. particles, pref. fine glass particles, still pref. fine glass particles thermally treated at 150-450°C, and a photosensitive org.

component which contains an oligomer or polymer comprising an acrylic copolymer having an acid value of 60 or lower, pref. having carboxyl and ethylenically unsatd. groups on the side chains, still pref. having a wt. average mol.wt. of 1,000-50,000, (e.g. a polymer prepd. by the addition reaction of glycidyl methacrylate with a part of carboxyl groups of a copolymer prepd. from methacrylic acid, methyl methacrylate, and styrene) are used as essential ingredients. This paste is useful for producing a display substrate for a plasma (address liq. crystal) display.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-323147

(43) 公開日 平成11年(1999)11月26日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	F I
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00
G 0 2 F 1/1333		G 0 2 F 1/1333
G 0 3 F 7/00		G 0 3 F 7/00
	7/004	7/004
H 0 1 J 9/02		H 0 1 J 9/02
		F
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願平10-135365	(71) 出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22) 出願日	平成10年(1998)5月18日	(72) 発明者	真多 淳二 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
		(72) 発明者	正木 孝樹 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
		(72) 発明者	内田 哲夫 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(54) 【発明の名称】 誘電体ペーストおよびそれを用いたディスプレイ基板の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 保存安定性の良好な誘電体ペーストを構成し、それと隔壁形成用感光性ペーストとを組み合わせる高い歩留まりで高アスペクト比かつ高精細な隔壁を形成したディスプレイ基板を製造する。

【解決手段】 誘電体ペーストを、オリゴマーまたはポリマーを含有する感光性有機成分と無機微粒子とを必須成分とする誘電体ペーストであって、オリゴマーおよびポリマーの酸価をそれぞれ60以下とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】オリゴマーまたはポリマーを含有する感光性有機成分と無機微粒子とを必須成分とする誘電体ペーストであって、オリゴマーおよびポリマーそれぞれの酸価が 60 以下であることを特徴とする誘電体ペースト。

【請求項 2】オリゴマーおよびポリマーが、側鎖にカルボキシル基およびエチレン性不飽和基を有するアクリル系共重合体であることを特徴とする請求項 1 記載の誘電体ペースト。

【請求項 3】アクリル系共重合体の重量平均分子量が、1,000~50,000 であることを特徴とする請求項 2 記載の誘電体ペースト。

【請求項 4】無機微粒子がガラス微粒子であることを特徴とする請求項 1~3 いずれか 1 項記載の誘電体ペースト。

【請求項 5】ガラス微粒子が 150~450℃で加熱処理されたものであることを特徴とする請求項 4 記載の誘電体ペースト。

【請求項 6】プラズマディスプレイまたはプラズマアドレス液晶ディスプレイのディスプレイ基板の製造用であることを特徴とする請求項 1~5 いずれか 1 項記載の誘電体ペースト。

【請求項 7】オリゴマーまたはポリマーを含有する感光性有機成分と無機微粒子とを必須成分とする誘電体ペーストであって、オリゴマーおよびポリマーそれぞれの酸価が 60 以下である誘電体ペーストを基板上に塗布した後、焼成を行うことを特徴とするディスプレイ基板の製造方法。

【請求項 8】誘電体ペーストを基板上に塗布した後、該誘電体ペースト塗布膜上に隔壁パターンを形成し、誘電体ペースト塗布膜と隔壁パターンの焼成工程を同時に行うことを特徴とする請求項 7 記載のディスプレイ基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プラズマディスプレイまたはプラズマアドレス液晶ディスプレイの製造に用いられる誘電体ペーストおよびそれを用いたディスプレイ基板の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】プラズマディスプレイパネル(PDP)は、液晶パネルに比べて高速の表示が可能であり、かつ大型化が容易であることから、OA機器および広報表示装置などの分野に浸透している。また、高品位テレビジョンの分野などでの進展が非常に期待されている。

【0003】このような用途の拡大に伴って、精細で多数の表示セルを有するカラーPDPが注目されている。PDPは、前面ガラス基板と背面ガラス基板との間に設けられた放電空間内で対向する電極間にプラズマ放電を生じさせ、上記放電空間内に封入されているガスから発

生した紫外線を、放電空間内の蛍光体にあてることにより表示を行うものである。この場合、放電の広がりを一定領域に抑え、表示を規定のセル内で行わせると同時に、均一な放電空間を確保するために隔壁(障壁、リブともいう)が設けられている。

【0004】隔壁は、通常、背面ガラス基板にガラスからなる絶縁ペーストをスクリーン印刷法で印刷・乾燥し、この印刷・乾燥工程を10~15回繰り返して所定の高さにした後、焼成して形成されている。しかしながら、通常のスクリーン印刷法では、特にパネルサイズが大型化した場合に、予め基板上に形成された放電電極と絶縁ペーストの印刷場所との位置合わせが難しく、位置精度が得られ難いという問題がある。しかも10数回も絶縁ペーストを重ね合わせ印刷を行うことになるため、隔壁および壁体の側面エッジ部の波打ちや裾の乱れが生じ、高さの精度が得られず、表示品質が悪くなり、また作業性が悪い、歩留まりが低いなどの問題もある。特に、パターン線幅が50μm以下、ピッチが150μm以下になると隔壁底部がペーストのチクソトロピー性により滲みやすく、シャープで残渣のない隔壁形成が難しくなる問題がある。

【0005】PDPの大面積化、高解像度化に伴い、このようなスクリーン印刷法では、高アスペクト比、高精細の隔壁の製造がますます技術的に困難となり、かつコスト的に不利になってきている。

【0006】これらの問題を改良するため、最近ではフォトリソグラフィ技術を用いて高精度の隔壁を形成する方法が提案されている。その1つは、フォトレジストを用いたサンドブラスト法であり、もう1つは感光性ペーストを用いた方法である。

【0007】感光性ペーストを用いた方法としては、特開平1-296534号公報、特開平2-165538号公報、特開平5-342992号公報、特開平6-295676号公報、特開平8-50811号公報などに開示される方法が知られている。しかし、これらの方法では、良好な特性の隔壁を高い歩留まりで形成することができず、さらなる改良が必要であった。

【0008】また、通常背面ガラス基板は、表示データを書き込むデータ電極を銀ペーストを用いて形成し、その上に誘電体層を設置し、隔壁がその上に形成されるという構成になっており、隔壁の側面および隔壁で囲まれた底面には赤、緑、青に発光する蛍光体を塗布・乾燥、焼成して蛍光体層が形成されている。

【0009】背面ガラス基板を、上記したような電極の上に誘電体層を形成する構成とすることにより、隔壁の剥がれや倒れが生じ難くなることが知られており、特に、隔壁を感光性ペースト法で形成する場合、隔壁上部と下部の重合硬化の差に起因する剥がれが生じ易いが、隔壁層形成のアンダーガラス層として誘電体層を形成することによりこれを防止することができる。

【0010】その一方、誘電体層が形成されたガラス基板は、誘電体層を形成する際に用いる誘電体ペーストの経時的な粘度変化による、加工性の低下や隔壁層との密着性の低下により、歩留まりの低下を招くという大きな問題があった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、誘電体ペーストの粘度安定性を改良すると共に、隔壁層形成に用いる感光性ペーストとの親和性を向上して隔壁形成の歩留まりを高くすることをその目的とするものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】前記した本発明の目的は、オリゴマーまたはポリマーを含有する感光性有機成分と無機微粒子とを必須成分とする誘電体ペーストであって、オリゴマーおよびポリマーそれぞれの酸価が60以下であることを特徴とする誘電体ペーストによって達成することができる。

【0013】

【発明の実施の形態】すなわち、誘電体ペーストが感光性であり、該ペーストを構成する感光性有機成分に含まれるオリゴマーまたはポリマーそれぞれの酸価が60以下であることが本発明の特徴である。

【0014】通常、ペーストは、作製後30日経過した場合の粘度の変化が、作製時の粘度と比較して30%以下の範囲であることが、実用上必要であるが、本発明においては感光性有機成分に含まれるオリゴマーまたはポリマーそれぞれの酸価を60以下にすることにより、誘電体ペーストの保存安定性の向上を確保すると共に、隔壁用感光性ペーストとの親和性を満足することができ、優れた歩留まりで隔壁形成ができる。

【0015】酸価が60を超えると、経時的にペースト粘度の上昇が起こり、塗布性が低下する。

【0016】一般的に、ペースト中のオリゴマーまたはポリマーの酸価は、パターン形成工程においての現像性と深く関わるものであり、このため隔壁用感光性ペーストの場合、現像の容易さを保持するため、酸価を80～120の範囲になるようにコントロールすることが好ましい。しかしながら、酸価の高いオリゴマーまたはポリマーをペーストに用いると経時的に粘度の上昇が起こり塗布性が低下するという問題がある。しかし誘電体ペーストでは、パターンの形成は行なわないため、酸価を60以下と低くしても、現像性低下などの問題は生じない。

【0017】さらに本発明において誘電体ペーストは感光性であるため、ペースト塗布後、全面露光を行って、塗布膜を光硬化させることができ、隔壁パターンを形成する際の現像工程で現像液による侵食を容易に避けることができる。なお、オリゴマー、ポリマーの酸価が60以下になると隔壁パターン形成の現像に用いる現像液への

の溶解性が低下するので、必ずしも全面露光を行う必要はない。

【0018】感光性有機成分に含まれるオリゴマー、ポリマーとしては、側鎖にカルボキシル基とエチレン性不飽和基を有するアクリル系共重合体が好ましく、特にアクリル系共重合体の重量平均分子量が1,000～50,000であることが好ましい。なおオリゴマー、ポリマーの酸価を60以下にする方法としては、不飽和カルボン酸の共重合割合を減らすか、共重合体中にある側鎖のカルボキシル基をより多くエチレン性不飽和基に変換するなどの方法が挙げられる。

【0019】その他、本発明の誘電体ペーストは、光重合開始剤を含んでもよい。好ましいオリゴマー、ポリマーの官能基はラジカル重合性であるため、光重合開始剤はラジカル種を発生するものが好ましい。光重合開始剤には、1分子系直接開裂型、イオン対間電子移動型、水素引き抜き型、2分子複合系など機構的に異なる種類があるが、本発明の誘電体ペーストでは主として、1分子系直接開裂型から選ばれた化合物が好ましい。例えば、ベンゾインアルキルエーテルや α , α -ジメトキシ α -モルフォリノアセトフェノン、 α , α -ジメトキシ α -フェニルアセトフェノンなどが実用的に用いられる。また、過酸化物、ホスフィンオキサイド、硫黄化合物、ハロゲン化合物なども用いることができる。これらを1種または2種以上使用することができる。光重合開始剤は、オリゴマーおよび/またはポリマーに対して1～30重量%用いるのが好ましい。

【0020】また、バインダー樹脂として、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、メタクリル酸エステル重合体や共重合体、アクリル酸エステル重合体や共重合体、セルロース系樹脂などを含むことができる。特に、セルロース系樹脂を用いるのが焼成工程での脱バインダー性の点で好ましい。

【0021】さらに必要に応じて、低分子量の感光性モノマー、増感剤、分散剤、安定剤、可塑剤、粘度調節剤などを加えることができ、可塑剤としては、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ポリエチレングリコール、グリセリンなどが、また、粘度調節剤としては、アエロジルやスメクタイト等のチキソ剤や、有機系の増粘剤を挙げることができる。

【0022】加えて、誘電体ペーストは紫外線吸光剤を含むことが、隔壁底部にたどり着いた散乱光を吸収し、誘電体塗布膜からの紫外線の反射を抑制するため、隔壁パターン形成を良好に行うことができ好ましい。

【0023】誘電体ペーストの粘度は、オリゴマー、ポリマーの重量平均分子量をコントロールすることによっても可能であるが、塗布方法に応じてバインダー樹脂成分を溶解する溶媒を加えて調整してもよい。溶媒としては、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルエチルケトン、アセトン、ジオキサン、

シクロヘキサン、シクロペンタノン、テトラヒドロフラン、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ジメチルスルフォキシド、 γ -ブチロラクトン、テルピネオール、ベンジルアルコールなどが挙げられ、これらのうちの1種以上を含有する有機溶媒混合物が好ましく用いられる。

【0024】本発明において誘電体ペーストの粘度は、2,000~80,000cps(センチ・ポイズ)が好ましく、より好ましくは4,000~60,000cpsである。この範囲であると、電極上に誘電体層を形成する際、焼成収縮応力に起因する誘電体層の亀裂を抑制する効果がある点で好ましい。2,000cps未満では、塗布ムラができやすく、80,000cpsを超えると、電極付近に焼成収縮応力が集中し易く、亀裂が発生し易くなる。

【0025】次に、本発明の誘電体ペーストに含まれる無機微粒子について説明する。本発明において、無機微粒子としてはガラスやセラミックスの微粒子等を好ましく挙げることができ、均一な層を形成する点で特にガラス微粒子が好ましい。

【0026】さらにガラス微粒子が、50~400℃の範囲の熱膨張係数 $\alpha_{50\sim400}$ の値が $70\sim85\times10^{-7}/K$ 、より好ましくは $72\sim83\times10^{-7}/K$ であることが、基板ガラスの熱膨張係数と整合し、焼成の際にガラス基板にかかる応力を減らすので好ましい。 $85\times10^{-7}/K$ を超えると、誘電体層の形成面側に基板が反るような応力がかかり、 $70\times10^{-7}/K$ 未満では、誘電体層のない面側に基板が反るような応力がかかる。このため、基板の加熱、冷却を繰り返すと基板が割れることがあり、また、前面ガラス基板との封着の際、基板の反りのために両基板が平行にならず封着できない場合もある。

【0027】また、ガラス基板の変形を抑制するためには、誘電体ペーストは550~600℃で焼成することが好ましいので、ガラス微粒子は、ガラス転移点450~550℃、軟化点500~600℃であることが好ましい。ガラス転移点が450℃より低い場合や軟化点が500℃より低い場合は、後の工程中にガラスが溶融して誘電体の厚みの均一性や特性が低下する傾向がある。また、ガラス転移点が550℃より高い場合や軟化点が600℃より高い場合は、ガラス基板上での焼成が不十分になり、誘電体層の剥離や欠落を生じ易くなる。

【0028】さらに誘電体層は、電極が形成されたガラス基板上に形成されるため、誘電体層中の成分と電極中に含まれる銀イオンやガラス基板の成分とがイオン交換などの反応を起こし黄色化するなどの問題が起こらないよう、アルカリ金属およびアルカリ土類金属を実質的に含まないガラス微粒子を用いることが好ましい。実質的に含まないとは、アルカリ金属酸化物およびアルカリ土類金属酸化物の合計量がガラス微粒子に対して0.5重

量%以下であること、好ましくは、0.1重量%以下であることを意味する。合計量が0.5重量%を超える場合には、焼成時にガラス基板や電極の成分とイオン交換が起こり易くなるため、ガラス基板の表面部分や誘電体層の特性が変化して、誘電体層と基板ガラスと熱特性が一致しなくなり熱変形が生じることがある。

【0029】具体的なガラス微粒子の組成としては、酸化ビスマス、酸化鉛、酸化亜鉛のうち少なくとも1種類を20~70重量%含有するものであることが、軟化点、熱膨張係数のコントロールが容易な点で好ましく挙げられる。特に酸化ビスマスを含むガラス微粒子を用いると、誘電体ペーストの安定性が一層向上する。しかしながら、これらの成分の含有量が70重量%を超えるとガラスの耐熱温度が低くなり、ガラス基板上への焼き付けの点で好ましくない。

【0030】好ましいガラス微粒子の具体的な組成としては、酸化物表記で、

酸化ビスマス	20~70重量%
酸化珪素	5~40重量%
酸化ホウ素	5~30重量%
酸化亜鉛	2~20重量%
酸化ジルコニウム	3~10重量%

が挙げられる。

【0031】上記範囲を満足するガラス微粒子であると、誘電体ペーストを、好ましい焼成温度である550~600℃でガラス基板上に焼き付けることができる。

【0032】上記組成において、酸化ビスマスは、ガラス微粒子中20~70重量%の範囲で配合される。20重量%未満では、焼き付け温度や軟化点を制御するのに効果が少ない。70重量%を超えるとガラスの耐熱温度が低くなりガラス基板上への焼き付けの点で好ましくない。

【0033】酸化珪素は5~40重量%の範囲で配合されるが、5重量%未満の場合はガラス層の緻密性、強度や安定性が低下し、熱膨張係数が好ましい値から外れ、ガラス基板と熱膨張係数のミスマッチが起こることがある。40重量%を超えると軟化点やガラス転移点が上昇し、耐熱温度が増加する。このため600℃以下でガラス基板上に緻密に焼き付けることが難しくなり、気泡が残留し、電気絶縁性が低下する傾向がある。

【0034】また酸化ホウ素を5~30重量%の範囲で配合することによって、電気絶縁性、強度、熱膨張係数、緻密性などの電気、機械および熱的特性を向上することができる。30重量%を超えるとガラスの安定性が低下する傾向がある。

【0035】酸化亜鉛は2~20重量%の範囲で配合される。2重量%未満では緻密性向上の効果がなく、20重量%を超えると、焼き付け温度が低くなり過ぎて制御しにくくなり、また絶縁抵抗が低くなるので好ましくない。

【0036】酸化ジルコニウムは3～10重量%の範囲で配合される。酸化ジルコニウムはガラス材料の耐酸性を向上する。すなわち、誘電体ペーストの粘度上昇を抑制する効果がある。3重量%未満では粘度上昇を抑制する効果が少ない。10重量%を超えるとガラスの耐熱温度が高くなり、ガラス基板上への焼き付けが難しくなる。

【0037】さらに、ガラス微粒子が加熱処理されたものであると、誘電体ペーストの保存安定性がさらに向上する点で好ましい。すなわち、加熱処理によりガラス微粒子の表面に付着している微量の水分が完全に除去されるため、保存安定性を一層向上させることができる。この時、加熱温度は、ガラス微粒子の軟化点以下の150～450℃であることが好ましい。

【0038】また誘電体ペーストには、チタニア、アルミナ、チタン酸バリウム、ジルコニアなどのセラミックスや高融点ガラスから選ばれた少なくとも一種をフィラーとして加えることができる。フィラーは焼成時の収縮率を小さくし、基板にかかる応力を低下させるなどの効果がある。特に、白色フィラーを用いた場合には、表示光の反射を向上するため、プラズマディスプレイパネルとした場合、高い輝度の画像を得ることができる。その添加量は、ガラス微粒子50～95重量%に対して5～50重量%である。

【0039】なお、誘電体ペースト中の無機微粒子の量は、50重量%以上であることが誘電体層の緻密性、表面の平坦性の点で好ましく、95重量%以下であることがペースト粘度を低くし、塗布時の厚みムラを防止する点で好ましい。

【0040】本発明の誘電体ペーストは、例えば、無機微粒子、オリゴマー、ポリマー、紫外線吸光剤、感光性モノマー、光重合開始剤、増感剤、その他の添加剤および溶媒などの各種成分を所定の組成となるように調合した後、3本ローラーや混練機で均質に混合分散し作製することができる。

【0041】本発明の誘電体ペーストはプラズマディスプレイまたはプラズマアドレス液晶ディスプレイのディスプレイ基板の誘電体層の形成に好ましく用いることができる。

【0042】次に本発明の誘電体ペーストを用いたディスプレイ基板の製造方法について説明する。

【0043】ディスプレイ基板は、例えば、上記本発明の誘電体ペーストを基板上に塗布した後、焼成を行うことにより製造することができる。特に誘電体ペーストを基板上に塗布した後、該誘電体ペースト塗布膜上に隔壁パターンを形成し、誘電体ペースト塗布膜と隔壁パターンの焼成工程を同時に行うことが、省エネや隔壁と誘電体層の接着強度の点で好ましい。以下、本発明の誘電体ペーストを用いたディスプレイ基板の製造方法についてさらに説明する。

【0044】プラズマディスプレイの背面基板として用いられるディスプレイ基板は、通常、ガラス基板上に電極、誘電体層、隔壁層および蛍光体層が形成されている。

【0045】したがって、ディスプレイ基板を製造するに際し、まずガラス基板上に電極を形成する。電極を形成する際、電極材料に含まれる無機成分の90～99重量%が銀であることが抵抗値、ガラス基板との密着性の点から好ましい。また、電極材料中に1～10重量%のガラス成分を含有させることにより、基板との密着性に優れた電極層を得ることができる。

【0046】次に、電極を形成したガラス基板上に、本発明の誘電体ペーストを用いて誘電体塗布膜を形成する。

【0047】この時誘電体層を、電極に接する誘電体層Aと、その上に設けられる誘電体層Bの2層構造とすることも可能である。誘電体層Aを構成する誘電体ペーストは非感光性の誘電体ペーストでよく、誘電体層Bを本発明の誘電体ペーストを用いて形成すればよい。

【0048】誘電体ペーストを焼成後の厚さが3～10μmとなるよう5～20μm塗布し、全面露光または露光せずに誘電体塗布膜を形成する。誘電体ペーストの塗布はスクリーン印刷法、バーコーター法、ロールコーター法、スリットダイコーター法、ドクターブレードコーター法など一般的な方法で行うことができる。この誘電体塗布膜の上に放電空間を仕切るための隔壁パターンを形成し、その後、誘電体塗布膜と隔壁パターンを同時に焼成してディスプレイ基板を製造することができる。

【0049】なお隔壁パターンは、感光性ペーストを用いたフォトリソグラフィ法で形成することが高アスペクト比で高精細な隔壁が得られる点で好ましい。すなわち、主としてガラス成分と感光性有機成分からなる感光性ペーストを塗布・乾燥し、パターン露光して、現像する工程により隔壁パターンを形成するとよい。

【0050】隔壁用の感光性ペーストの塗布は、上記した誘電体ペーストの塗布方法と同様の方法で行えばよく、誘電体塗布膜上に塗布した後、露光装置を用いてフォトマスクを介して露光を行うことができる。

【0051】露光後、現像を行い、形成された隔壁パターンと、すでに形成されている誘電体塗布膜を焼成炉で焼成し、有機成分を熱分解して除去し、同時に無機微粒子成分を溶融させて無機質の隔壁と誘電体層を形成する。焼成雰囲気や温度は、ペーストや基板の特性によって異なるが、空气中、窒素、水素などの雰囲気中で焼成するとよい。焼成炉としては、バッチ式の焼成炉やベルト式の連続型焼成炉を用いることができる。

【0052】バッチ式の焼成を行う場合は、隔壁パターンが形成されたガラス基板を室温から500℃程度まで数時間かけてほぼ等速で昇温した後、焼成温度として設定された550～600℃に30～40分間で上昇させ

て、15～30分間保持して焼成を行うとよい。

【0053】焼成温度は用いるガラス基板のガラス転移点より低くなければならないので自ずから上限が存在する。焼成温度が高すぎたり、焼成時間が長すぎたりすると隔壁の形状にダレなどの欠陥が発生する。また、隔壁用感光性ペーストに含まれる感光性モノマー、感光性オリゴマーもしくはポリマー、種々の添加剤の熱分解特性とガラス微粒子成分の熱特性が不釣り合いになると、隔壁が褐色に着色したり、隔壁が基板から剥がれたりする欠陥が発生する。

【0054】このような工程を経て得られたディスプレイ基板は、プラズマディスプレイの背面ガラス基板やプラズマアドレス液晶ディスプレイのアドレス部分の放電を行うための基板として好ましく用いることができる。

【0055】以下に本発明を実施例を用いて具体的に説明する。ただし、本発明はこれに限定されるものではない。なお、実施例中の濃度は断りのない場合は重量%である。

【0056】また、本発明における酸価および粘度の測定方法は次の通りである。

【0057】(1) 酸価：

(a) 完全に乾燥したポリマーを定量(約1g)に秤量してサンプリングする。

【0058】(b) エタノールを約40ml添加してポリマーを溶解する。

【0059】(c) 指示薬として0.5%フェノールフタレイン/エタノール溶液を2滴加える。

【0060】(d) スターラーで攪拌しながら0.1N-KOH水溶液を滴下し、中和の終点を求める(指示薬の薄いピンク色が30秒間続いた時を中和の終点とする)。

【0061】(e) ポリマー1g当たりのKOHmg数に換算してこれをポリマーの酸価とする。

【0062】ポリマーの酸価の算出は次式で行うことができる。

【0063】酸価 = $(56.11 \times D \times B) \div C$

D: KOH溶液使用量(l)

B: KOH溶液規定度

C: 試料採取量(g)

(2) 粘度: 粘度測定は、DV-II+型粘度計(ブルックフィールド社製)で25℃、スピンドル回転数3rpmで、15分後の安定値をデータとした。なお実施例中、ペーストの粘度は、作製直後と室温23℃で30日保存した後にいった。

【0064】(3) ガラス転移点、軟化点: 測定試料100mgを採取し、これをエアを導入しながら毎分20℃の昇温速度で加熱し、温度(横軸)-熱量(縦軸)プロット(DTA曲線)を測定する。このDTA曲線からガラス転移点と軟化点を読みとる。

【0065】

【実施例】実施例中で使用される各感光性ポリマー、感光性モノマー、ガラス粉末は次の通りである。

【0066】感光性ポリマーI: 10%メタクリル酸、60%メチルメタクリレート、30%スチレンからなる共重合体のカルボキシル基に対して0.4当量のグリシジルメタクリレートを付加反応させた重量平均31,000、酸価15の感光性ポリマー。

【0067】感光性ポリマーII: 15%メタクリル酸、55%メチルメタクリレート、30%スチレンからなる共重合体のカルボキシル基に対して0.4当量のグリシジルメタクリレートを付加反応させた重量平均30,000、酸価30の感光性ポリマー。

【0068】感光性ポリマーIII: 20%メタクリル酸、50%メチルメタクリレート、30%スチレンからなる共重合体のカルボキシル基に対して0.4当量のグリシジルメタクリレートを付加反応させた重量平均30,000、酸価50の感光性ポリマー。

【0069】感光性ポリマーIV: 40%メタクリル酸、30%メチルメタクリレート、30%スチレンからなる共重合体のカルボキシル基に対して0.4当量のグリシジルメタクリレートを付加反応させた重量平均30,000、酸価100の感光性ポリマー。

【0070】感光性モノマーI: トリメチロールプロパントリアクリレート

感光性モノマーII:

$X_2N-CH(CH_3)-CH_2-(OCH_2CH(CH_3))_n-NX_2$

X: $-CH_2CH(OH)-CH_2O-CO-C(CH_3)=CH_2$

n: 2~10

ガラス粉末I: 平均粒子径が3.4μmの非球状粉末で、ガラス転移点が455℃、軟化点が505℃、熱膨張係数が $77 \times 10^{-7}/K$ のものを150℃で8時間加熱処理してから使用した。組成(酸化物表記)は次の通り。酸化ビスマス: 67%、酸化珪素: 10%、酸化ホウ素: 12%、酸化アルミニウム: 3%、酸化亜鉛: 3%、酸化ジルコニウム: 5%。

【0071】ガラス粉末II: 平均粒子径が2.6μmの非球状粉末で、ガラス転移点が480℃、軟化点が520℃、熱膨張係数が $79 \times 10^{-7}/K$ 、屈折率(436nm)が1.58、400℃で2時間加熱処理してから使用した。組成は次の通り(酸化物表記)。酸化リチウム: 9%、酸化珪素: 20%、酸化ホウ素: 31%、酸化バリウム: 4%、酸化アルミニウム24%、酸化亜鉛: 2%、酸化マグネシウム: 6%、酸化カルシウム: 4%。

【0072】実施例1

感光性ポリマーIが38重量%のγ-ブチロラクトン溶液を25g、感光性モノマーIを4g、光重合開始剤(Irgacure-369: チバ・ガイギー製)を2g、紫外線吸光剤(SudanIV: 東京化成工業(株))

製)を0.1g、ガラス粉末Iを42g、混合・予備混練をした後、三本ローラーにかけ誘電体ペーストを作製し、30日後の粘度変化を評価した。粘度上昇率は0%であった。

【0073】実施例2

感光性ポリマーIをポリマーIIとした以外は、実施例1と同様に誘電体層ペーストを作製し、30日後の粘度変化を評価した。粘度上昇率は0%であった。

【0074】実施例3

感光性ポリマーIをポリマーIIIとした以外は、実施例1と同様に誘電体層ペーストを作製し、30日後の粘度変化を評価した。粘度上昇率は8%であった。

【0075】比較例1

感光性ポリマーIのメタクリル酸とメタクリル酸の共重合比を変えて酸価を80とした以外は、実施例1と同様に誘電体層ペーストを作製し、30日後の粘度変化を評価した。粘度上昇率は37%で、印刷特性が変わった。

【0076】比較例2

感光性ポリマーIを感光性ポリマーIV(ポリマーIのメタクリル酸とメタクリル酸の共重合比を変えて酸価を100にしたもの)とした以外は、実施例1と同様に誘電体層ペーストを作製し、30日後の粘度変化を評価した。粘度上昇率は376%で、印刷特性が変わった。結果を表1にまとめて示す。

【0077】

【表1】

	共重合体の酸価 (mgKOH/g)	初期粘度 cps	30日後の粘度 cps	粘度上昇率 %
実施例1	15	8000	8000	0
実施例2	30	8000	8000	0
実施例3	50	8500	9200	8
実施例9	15	8500	8500	0
比較例1	80	9500	13000	37
比較例2	100	10500	50000	376

実施例4

【電極形成】平均粒径3 μ mの銀粉末を含む感光性銀ペーストを用いて、ピッチ150 μ m、線幅40 μ mのストライプ状電極パターン(銀含有量:95%)を形成した300mm角のガラス基板(旭硝子社製PD-200)を、空气中で590℃、30分間焼成することで、ガラス基板上に電極を形成した。この電極の厚みは5 μ mであった。

【0078】[誘電体層A]エチルセルロースが5重量%のテルピネオール溶液30g、平均粒子径0.24 μ mのルチル型酸化チタン(R550:石原産業(株)製)5g、ガラス粉末Iを65g、混合・予備混練をした後、三本ローラーにかけペーストを得た。

【0079】該ペーストを乾燥厚み22 μ mになるよう電極が形成されたガラス基板にスクリーン印刷し、570℃で30分間焼成することで厚み12 μ mの誘電体層Aを得た。

【0080】[誘電体層B]誘電体層Aの形成されたガラス基板上に、実施例1の誘電体ペーストを用いて誘電体層Bをスクリーン印刷により形成し、必要に応じて12mW/cm²の露光機で60秒間全面照射した。

【0081】[隔壁形成]感光性ポリマーIV(34%)を γ -ブチロラクトンに溶かした溶液を32g、感光性モノマーIIを10.5g、光重合開始剤(Irgacur

e-369:チバ・ガイギー製)を3.4g、増感剤(ジエチルチオキサントン)を3.4g、ベンゾトリアゾールを2.2g、紫外線吸収剤(SudanIV:東京化成工業(株)製)を0.04g、ガラス粉末IIを49g、混合・予備混練をした後、三本ローラーにかけペーストを得た。該ペーストを乾燥厚み180 μ mになるようスクリーン印刷を複数回繰り返して塗布した。塗布膜上にフォトマスク(ストライプ状パターン、ピッチ150 μ m、線幅20 μ m)を置いて、12mW/cm²の露光機で紫外光を20秒間照射した。

【0082】その後、35℃に保持したモノエタノールアミンの0.2%水溶液を120秒間シャワーすることにより現像し、シャワースプレーで水洗浄した。これにより隔壁パターンが形成され、未露光部のペースト膜が現像で除去された部分には誘電体層Bの塗布膜表面が露出した。

【0083】隔壁パターンと誘電体層Bの塗布膜の同時焼成は、空气中570℃で15分間行いディスプレイ基板を得た。電子顕微鏡で観察した隔壁の高さは130 μ mであり、線幅(半値幅)は33 μ mであった。焼成後の隔壁の状態を表2に示す。焼成後の隔壁は、剥がれ、蛇行が無く、断面が矩形で良好であった。

【0084】実施例5

実施例1の誘電体ペーストを用いて誘電体層Bを形成

し、全面露光をせずにそのままその上に隔壁パターンを形成・焼成した以外は実施例 4 と同様にディスプレイ基板を製造した。焼成後の隔壁の状態を表 2 に示す。焼成後の隔壁は、剥がれ、蛇行が無く、断面が矩形で良好であった。

【0085】実施例 6

実施例 2 の誘電体ペーストを用いて誘電体層 B を形成し、全面露光をせずに隔壁を形成・焼成した以外は実施例 4 と同様にディスプレイ用基板を製造した。焼成後の隔壁の状態を表 2 に示す。焼成後の隔壁は、剥がれ、蛇行が無く、断面が矩形で良好であった。

【0086】実施例 7

実施例 3 の誘電体ペーストを用いて誘電体層 B を形成し、全面露光をせずに隔壁を形成・焼成した以外は実施例 4 と同様にディスプレイ用基板を製造した。焼成後の隔壁の状態を表 2 に示す。焼成後の隔壁は、剥がれ、蛇行が無く、断面が矩形で良好であった。

【0087】実施例 8

電極形成基板の上に、誘電体層 A を設けず、実施例 1 の誘電体ペーストを直接塗布し、全面露光をせずに隔壁を形成・焼成した以外は実施例 4 と同様にディスプレイ用基板を製造した。焼成後の隔壁の状態を表 2 に示す。焼成後の隔壁は、剥がれ、蛇行が無く、断面が矩形で良好であった。

【0088】実施例 9

感光性ポリマー I が 3 8 重量%のγ-ブチロラクトン溶

液を 2 5 g、感光性モノマー I を 4 g、光重合開始剤 (Irgacure-369:チバ・ガイギー製)を 2 g、紫外線吸光剤 (Sudan IV:東京化成工業(株)製)を 0.1 g、ガラス粉末 I を 4 2 g、平均粒子径 0.24 μm のルチル型酸化チタン (R550:石原産業(株)製)を 5 g、混合・予備混練をした後、三本ローラーにかけ誘電体ペーストを作製し、30日後の粘度変化を評価した。粘度上昇率は 0 % であった。表 1 に結果を示す。

【0089】実施例 10

電極形成基板の上に、誘電体層 A を設けず、実施例 9 の誘電体ペーストを直接塗布し、全面露光をせずに隔壁を形成・焼成した以外は実施例 4 と同様にディスプレイ基板を製造した。焼成後の隔壁の状態を表 2 に示す。焼成後の隔壁は、剥がれ、蛇行が無く、断面が矩形で良好であった。

【0090】比較例 3

比較例 2 の誘電体ペーストを用いて誘電体層 B を形成し、全面露光をせずに隔壁を形成・焼成した以外は実施例 4 と同様にディスプレイ用基板を製造した。焼成後の隔壁の状態を表 2 に示す。誘電体層 B の膜厚が厚くなり、焼成後の隔壁は剥がれおよび隔壁間の亀裂が発生した。

【0091】

【表 2】

	共重合体の酸価 mgKOH/g	全面露光の有無 (1.0J/cm ²)	隔壁形成状況 (焼成後)
実施例 4	15	あり	良好
実施例 5	15	なし	良好
実施例 6	30	なし	良好
実施例 7	50	なし	良好
実施例 8	15	なし	良好
実施例 10	15	なし	良好
比較例 3	100	なし	不良(倒れ)

【0092】

【発明の効果】本発明の誘電体ペーストは、オリゴマーまたはポリマーを含有する感光性有機成分と無機微粒子とを必須成分とする誘電体ペーストであって、オリゴマ

ーおよびポリマーの酸価がそれぞれ 60 以下であるため、保存安定性、隔壁層形成に用いる感光性ペーストとの親和性に優れ、隔壁形成の歩留まりを高くすることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 J 11/02

H 0 1 J 11/02

B

// C 0 8 L 33/00

C 0 8 L 33/00

C 0 9 D 201/00

C 0 9 D 201/00